

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 814 365

⑫ N° d'enregistrement national : 00 12363

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/48, A 61 K 7/02, 7/027, 7/032

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 28.09.00.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : MONDET JEAN et LION BERTRAND.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.03.02 Bulletin 02/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UNE PHASE GRASSE LIQUIDE STRUCTUREE PAR
DES POLYURETHANES ET/OU POLYUREES.

⑤⑦ Composition cosmétique comprenant au moins une
phase grasse continue liquide contenant au moins une huile
hydrocarbonée, structurée par au moins un polymère choisi
parmi les polyuréthanes et les polyurées solubles ou disper-
sables dans l'huile hydrocarbonée, comportant
 . au moins deux groupes uréthanes, deux groupes urées
ou au moins un groupe méthane et un groupe urée dans la
chaîne, et
 . au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou
polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée.

FR 2 814 365 - A1

BEST AVAILABLE COPY



La présente invention se rapporte à une composition de soin, et/ou de traitement, et/ou de maquillage de la peau, des phanères, ou des lèvres des êtres humains, comprenant une phase grasse liquide, structurée par au moins un polymère, permettant
5 notamment d'obtenir des milieux gélifiés jusqu'à l'état solide et conservant la transparence.

Ces compositions qui peuvent en particulier se présenter sous forme de sticks, conduisent, après application, à des dépôts non migrants, brillants ou mats lorsqu'on ajoute des charges en
10 quantité appropriée, résistant à l'eau et aux frottements, et présentant une tenue prolongée avec maintien de la brillance ou de la matité le cas échéant.

D'une manière générale, dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, la phase grasse liquide est généralement
15 structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée, classiquement à l'aide de cires ou de charges. Ceci est notamment le cas dans des compositions solides telles que les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés.

Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend
20 une phase grasse liquide à la température ambiante (25°C) et à la pression atmosphérique (76 mm de Hg) composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, également appelés huiles, compatibles entre eux.

Par phase grasse structurée, on entend une phase grasse qui
25 est de simplement épaissie à solidifiée, en particulier gélifiée.

Les cires présentent cependant l'inconvénient majeur de diminuer la brillance du dépôt, ce qui n'est pas toujours souhaitable, en particulier pour un rouge à lèvres.

En outre, l'ajout de cires pour la structuration de la phase
30 grasse liquide présente également l'inconvénient de ne pas toujours empêcher la migration au cours du temps de cette phase dans les rides et ridules de la peau qui entourent notamment les lèvres et les yeux, ce qui est particulièrement gênant pour les rouges à lèvres et les fards à paupières. En effet, une migration
35 importante de la phase grasse liquide entraîne avec elle des

matières colorantes le cas échéant, et conduit à un effet inesthétique autour des lèvres, accentuant particulièrement les ridules.

5 Par migration, on entend un débordement de la composition, et en particulier de la couleur, hors du tracé initial du maquillage. Cette migration de la phase grasse est considérée par les utilisatrices de rouge à lèvres comme un défaut majeur.

10 Par ailleurs, il est possible d'augmenter la brillance en diminuant le taux de cires et/ou de charges de la composition. Mais cela entraîne une diminution de la dureté du stick, et une augmentation de la migration de la phase grasse liquide. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la structuration de la phase grasse liquide, notamment pour réaliser un stick de dureté convenable et dont la phase grasse ne migre pas, sont un
15 frein à la brillance du dépôt.

Le brevet américain US-5919441 décrit des polysiloxanes utilisés comme agents gélifiants dans des formulations cosmétiques. Ces polysiloxanes comprennent à la fois des groupes organosiloxanes et des groupes polaires pouvant établir entre eux
20 des interactions hydrogènes. Ces groupes polaires sont sélectionnés parmi les groupes esters, urées, thiourées et amides.

Si les polyorganosiloxanes porteurs de groupes urées sont cités comme gélifiants des huiles de silicones, ils présentent cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir gélifier les huiles
25 hydrocarbonées généralement utilisées en cosmétologie, dans lesquelles ils ne sont ni solubles ni dispersables.

En outre, rien n'est dit sur la qualité des dépôts obtenus à partir de ces gels de silicones, notamment s'ils sont résistants à l'eau et aux frottements, ou aptes à conserver la brillance ou la
30 matité suivant les cas, et enfin, s'ils ont ou non tendance à migrer dans les rides et ridules de la peau ou des lèvres.

Pour des applications cosmétiques et/ou dermatologiques, il est en effet souhaitable d'obtenir des compositions dont l'application conduit à des dépôts qui résistent à l'eau, à la sueur,
35 à la salive et/ou aux larmes, ne tachent pas et ne migrent pas, et

dont la tenue dans le temps, en particulier de la couleur (non virage et non palissement de la couleur) est la plus longue possible. C'est en particulier le cas pour les fonds de teint, les rouges à lèvres et les mascaras.

5 Les polyuréthanes et/ou polyurées sont connus pour apporter des propriétés filmogènes de résistance à l'eau et de résistance mécanique, notamment aux frottements. En outre, ils conduisent à la formation de films, dont la souplesse est facilement ajustable par adaptation de la composition chimique. Mais, ces polymères,
10 beaucoup trop polaires par les nombreuses interactions hydrogènes qu'ils établissent entre les chaînes, ne sont absolument pas solubles dans les huiles. On ne peut donc pas les transporter dans les milieux huiles hydrocarbonés, classiquement utilisés en cosmétique, ni en solution, ni en dispersion.

15 L'invention a donc pour objet une composition de soin, et/ou de traitement, et/ou de maquillage de la peau, et/ou des phanères, et/ou des lèvres permettant de pallier ces inconvénients.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers, choisis parmi les polyuréthanes et les
20 polyurées, solubles ou dispersables dans les huiles hydrocarbonées, conduit après application à des dépôts:

- qui ne migrent pas dans les rides et ridules de la peau ou des lèvres,
- qui résistent à l'eau, à la sueur, à la salive et aux larmes,
- 25 • qui peuvent être brillants et conserver leur brillance sur une longue durée (lèvres, cils),
- ou qui peuvent être mats si on leur ajoute des charges en quantité appropriée, et conserver leur matité sur une longue période (application teint), et
- 30 • qui apportent, d'une façon générale, une tenue prolongée du maquillage.

De plus, ces dépôts présentent de bonnes propriétés de non transfert, c'est-à-dire ils laissent peu ou pas de traces sur certains supports avec lesquels ils sont mis en contact, comme un verre, un
35 tissu, une tasse, une cigarette ou la peau.

Ces polymères permettent de structurer ces huiles tout en conservant la transparence.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant au moins une phase grasse continue liquide contenant au moins une huile hydrocarbonée, structurée par
5 au moins un polymère choisi parmi les polyuréthanes et les polyurées solubles ou dispersables dans la (ou les) huile(s) hydrocarbonée(s), et comportant:

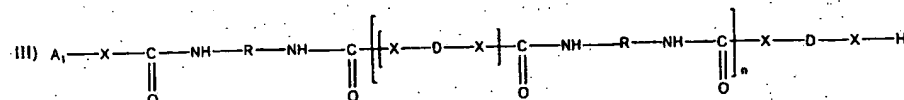
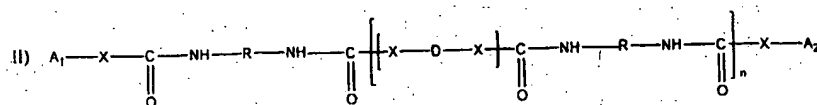
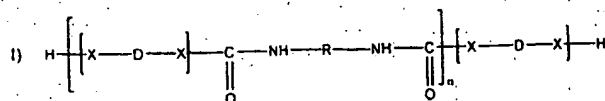
- au moins deux groupes uréthanes, ou au moins deux groupes urées ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne,
10
- au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, de préférence ramifiée.

15 Par longue chaîne hydrocarbonée, on entend une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins 8 atomes de carbone et de préférence 10 à 500 atomes de carbone.

De façon avantageuse, les polyuréthanes et/ou polyurées de l'invention ont une masse moléculaire moyenne de 1000 à
20 1.000.000, de préférence de 2000 à 500.000, et mieux de 3000 à 250.000, telle que mesurée en sommet de pic de chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

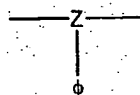
En particulier, les polymères selon l'invention ont une masse moléculaire moyenne supérieure à 10.000 mais inférieure à
25 250.000.

Les polymères préférés selon l'invention sont définis par l'une des trois formules suivantes:



dans lesquelles:

- n désigne un nombre entier de 1 à 10.000, et de préférence de 1 à 1000,
- x représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH-,
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, cycloalkylènes, aromatiques, et leurs mélanges, éventuellement fonctionnalisés,
- A₁ et A₂, identiques ou différents, désignent des radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou pouvant présenter des insaturations, comportant de 1 à 80 atomes de carbone,
- D est
 - 1) une séquence divalente hydrocarbonée aliphatique, et/ou cycloaliphatique saturée ou non, et/ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, ou
 - 2) un greffon



- où Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, et ϕ est une chaîne aliphatique linéaire, ramifiée ou cyclique,

- 3) des mélanges des séquences 1) et des greffons 2).

Les radicaux hydrocarbonés monovalents A₁ et A₂ sont de préférence choisis parmi les radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, saturés ou insaturés. Les

radicaux A_1 et A_2 proviennent des monoalcools et/ou monoamines éventuellement utilisés pour consommer les groupes isocyanates résiduels en fin de polymérisation.

5 Dans le cas où D est une séquence hydrocarbonée aliphatique et/ou cycloaliphatique, saturée ou non, celle-ci provient:

- d'une huile naturelle ou synthétique, ou
- du produit d'addition (dimère, trimère ou polymère) d'au moins deux chaînes aliphatiques insaturées, tels que les radicaux aliphatiques dérivés des acides gras "dimères", comme par exemple les produits d'addition entre chaînes oléiques, ou
- 10 • de polyènes, de préférence hydrogénés, tels que le polybutadiène, le polyisoprène hydrogéné, ou les polyoléfines ou copolyoléfines.

15 Dans le cas où D est une séquence polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, celle-ci provient de préférence de polyesters ramifiés à longues chaînes hydrocarbonées, comme par exemple le poly(12-hydroxystéarate).

20 Dans le cas où D est un greffon, ϕ est une chaîne aliphatique, linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou non, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Les hétéroatomes éventuels du radical trivalent Z sont de préférence -O-, -N-, et -S-.

25 Les polyuréthanes et/ou polyurées selon l'invention représentent généralement, en matière sèche, de 0,1 à 80% du poids total de la composition, et de préférence de 0,5 à 40%.

Les polyuréthanes et/ou polyurées structurants selon l'invention résultent de la réaction de polymérisation entre:

- 1) au moins un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique de formule générale $O=C=N-R-N=C=O$, où R est tel que défini précédemment,
- 30 2) au moins un dérivé difonctionnel $HX-D-XH$, présentant deux hydrogènes actifs pouvant réagir chacun avec un groupe isocyanate, où
 - X désigne -O- ou -NH-, et
 - 35 - D est tel que défini précédemment, et

- 3) éventuellement, un dérivé monofonctionnel $A_1\text{-XH}$, ou deux dérivés monofonctionnels $A_1\text{-XH}$ et $A_2\text{-XH}$, présentant un seul hydrogène actif pouvant réagir avec un groupe isocyanate, pour consommer les groupes isocyanates résiduels qui n'auraient pas entièrement réagi avec les réactifs difonctionnels H-X-D-X-H , les dérivés monofonctionnels $A_1\text{-XH}$ et $A_2\text{-XH}$ pouvant être identiques ou différents, et A_1 et A_2 étant tel que définis précédemment.

Les isocyanates utilisés dans la réaction de polymérisation peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. On utilisera de manière avantageuse l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate.

Pour augmenter la solubilité finale dans l'huile hydrocarbonée des polyuréthanes et/ou polyurées structurants selon l'invention, on peut également utiliser les diisocyanates obtenus à partir des acides gras dimères. Ces diisocyanates d'acides gras dimères sont décrits dans l'article "Oleochemical polyols. New raw materials for polyurethane applications" de R. HÖFER, European Coating Journal, Mars 2000, pages 26-37.

Les dérivés difonctionnels H-X-D-X-H peuvent être choisis parmi les dimères diols et leurs dérivés, les alcane diols, les polydiènes à extrémités hydroxyles, de préférence hydrogénés, les polyoléfines à extrémités hydroxyles, les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle portant au moins deux groupes réactifs, les huiles naturelles ou synthétiques portant de deux à trois groupes hydroxyles, et enfin les dimères-diamines et les diamines à chaîne aliphatique longue.

Les dimères-diols sont des diols ramifiés en C_{36} , aliphatiques et/ou alicycliques, et/ou un mélange desdits dimères. Ces diols sont préparés à partir des "acides gras dimères correspondants".

On entend par "acides gras dimères correspondants" les acides gras dimères qui ont la même structure que ces diols, mais qui possèdent deux extrémités acides carboxyliques à la place des extrémités diols.

Comme indiqué dans l'article de R. HÖFER précédemment cité, la transformation des acides gras dimères en dimères-diols peut être réalisée soit par hydrogénation d'esters méthyliques des acides gras dimères, soit par dimérisation directe de l'alcool oléique.

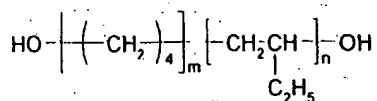
On citera, en particulier, les dimères-diols vendus par la société COGNIS sous les noms commerciaux de SOVERMOL 908 (à 97% de pureté), et SOVERMOL 650 NS (à 68% de pureté).

On peut aussi utiliser les oligomères polyéthers-diols et les polycarbonates-diols, préparés par éthérification ou estérification ultérieure de ces mêmes dimères-diols ramifiés en C_{36} . Ces oligomères ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 500 à 2000, et possèdent deux fonctions hydroxyles.

Les polydiènes à extrémités hydroxyles sont par exemple ceux définis dans le brevet français FR-2782723. Ils sont choisis dans le groupe comprenant les homo et copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly (1,3-pentadiène). Ces oligomères ont une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 7000, et de préférence de 1000 à 5000. Ils présentent une fonctionnalité en bout de chaîne de 1,8 à 3, et de préférence voisine de 2. Ces polydiènes à extrémités hydroxyles sont par exemple les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société ELF ATOCHEM sous les marques POLY BD-45H® et POLY BD R-20 LM®. Ces produits sont utilisés de préférence hydrogénés.

On peut également utiliser des polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α , ω hydroxyles, comme par exemple:

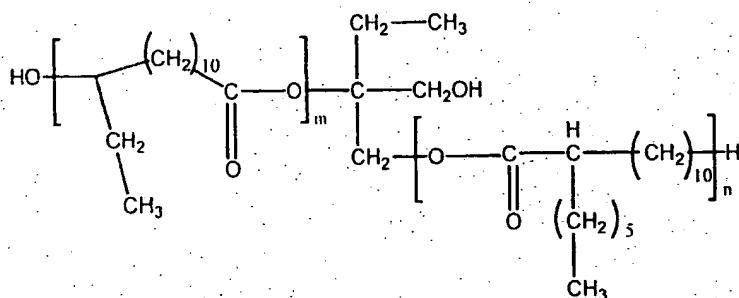
- les oligomères de polyisobutylène à extrémités α , ω hydroxyles, ou
- les copolymères commercialisés par la société MITSUBISHI sous la marque POLYTAIL®, notamment ceux de structure:



ayant un point de fusion de 60 à 70°C.

- 5 Il est possible d'utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H, un polyester ramifié à longue chaîne alkyle et comportant au moins deux groupes réactifs, comme par exemple le poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyles. Ce polyester est obtenu par auto-condensation de l'acide 1,2-hydroxystéarique sur lui-même, puis réaction avec un polyol pour consommer les groupes
- 10 acides résiduels.

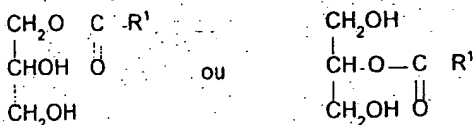
Cet oligomère de structure



- 15 où la somme $m+n$ est telle que l'oligomère a une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 et une fonctionnalité hydroxyle de l'ordre de 1,8.

- 20 On peut également utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H, des huiles naturelles ou synthétiques, portant de deux à trois groupes hydroxyles.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilisera les huiles portant deux groupes hydroxyles par chaîne, et de préférence les monoglycérides de structure:

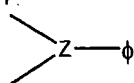


R¹ étant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de C₈ à C₃₀ comme par exemple le monostéarate de glycérol.

De tels monoesters de glycérol correspondent par exemple aux dérivés difonctionnels H-X-D-X-H, où:

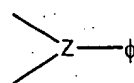
5

- D représente

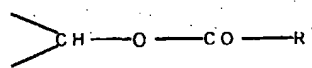


- X représente - O -, et

10



représente



où R¹ est défini comme précédemment.

15

Lorsque l'on fait réagir ces monoesters de glycérol avec un diisocyanate, on introduit dans la chaîne polymère un greffon solubilisant et non pas une séquence, comme c'était le cas avec les dérivés difonctionnels cités précédemment.

20

Dans une variante, on utilisera un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H choisi parmi les huiles portant trois groupes hydroxyles par chaîne, comme par exemple l'huile de ricin, hydrogénés ou non.

25

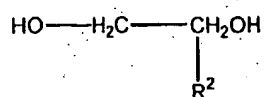
Dans ce cas, la réaction de polymérisation est réalisée avec un défaut de diisocyanate par rapport à la stoechiométrie de la réaction, pour éviter la réticulation du polymère et en conserver une bonne solubilité.

30

On peut aussi utiliser des diols à chaîne aliphatique longue. De manière avantageuse, on utilisera les diols de structure HO-D-OH où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Ces diols sont commercialisés par la société ATOCHEM sous la dénomination VIKINOL®. On citera également le 1,12 dodécane diol et le 1,10

décane diol, ce dernier étant commercialisé par la société COGNIS sous le nom commercial de SOVERMOL 110®.

On peut également utiliser les diols de structure



5

où R^2 est une chaîne alkyle, comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

10

Ces diols à chaîne aliphatique longue sont, de manière préférée, utilisés avec l'un ou l'autre des dérivés H-X-D-X-H précédemment cités, pour servir de coupleurs de chaîne lors de la synthèse des polyuréthanes et/ou des polyurées.

15

Enfin, on peut utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H des dimères-diamines ou des diamines à chaîne aliphatique longue.

L'utilisation de tels réactifs dans la réaction de polymérisation permet d'introduire dans le polymère, des groupes urées au lieu des groupes uréthanes.

20

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilisera des dimères-diamines ayant la même structure que les dimères-diols décrits précédemment, c'est-à-dire des dimères-diamines comportant deux fonctions amines primaires à la place des groupes hydroxyles.

25

Ces dimères-diamines peuvent être obtenues à partir de la transformation des acides gras dimères, comme les dimères-diols de l'article de R. HÖFER cité ci-dessus.

30

Dans une variante, on peut utiliser des diamines de structure $\text{H}_2\text{N}-\text{D}-\text{NH}_2$ où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Ces diamines sont de préférence utilisées en mélange avec un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H choisi parmi les dimères-diols et leurs dérivés, les polydiènes et polyoléfines à extrémités hydroxyles, les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle, et les huiles portant de 2 à 3 groupes hydroxyles, citées précédemment.

Parmi ces diamines, on peut citer:

- le 1,10-diamino décane et le 1,12 diamino dodécane, et
 - les huiles diaminées suivantes commercialisées par la société AKZO NOBEL: cocopropylène diamine (distillée ou non)
- 5 DUOMEEN® C ou CD, Tallowpropylène diamine hydrogénée DUOMEEN® HT, C₁₆₋₂₂ alkylpropylène diamine DUOMEEN® M, oléylpropylène diamine DUOMEEN® O, Tallowpropylène diamine DUOMEEN® T.

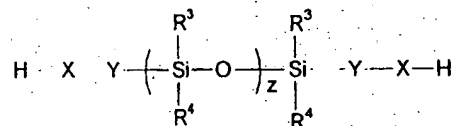
10 En ce qui concerne les dérivés monofonctionnels A₁-XH et A₂-XH, ils sont avantageusement choisis parmi les monoalcools ou monoamines à chaînes alkyles linéaires ou ramifiées comportant de 1 à 80 atomes de carbone, les huiles naturelles ou synthétiques portant un seul groupe hydroxyle par chaîne, comme par exemple

15 les diesters de glycérols ou les triesters d'acide citrique et d'alcool gras.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la réaction de polymérisation peut également être réalisée en présence de réactifs supplémentaires choisis parmi

a) les polyorganosiloxanes de structure:

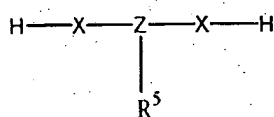
20



où

- Z désigne un nombre entier entre 0 et 100,
- X représente -O- ou -NH-,
- 25 • Y est un radical hydrocarboné de structure -(CH₂)_a-, a variant de 0 à 10, et
- R³ et R⁴ étant des groupes choisis parmi les groupes méthyle, phényle, alkyle, perfluoroalkyle ou polyoxyalkylène, R³ et R⁴ pouvant être identiques ou différents,
- 30 b) les polyéthers de structure H-X-E-X-H, où
- X représente -O- ou -NH-, et
- E est une chaîne polyoxyalkylène,

- c) les polyesters de structure HO-F-OH où F est une séquence polyester aliphatique et/ou aromatique,
 d) les polyamides de structure $\text{H}_2\text{N-G-NH}_2$ où G est une séquence polyamide ; on citera en particulier les polyamides résultant de la
 5 réaction d'un dimère d'acide gras et d'une diamine de préférence aliphatique,
 e) les polyorganosiloxanes comportant une seule extrémité difonctionnelle, et de structure



10

- X représente -O- ou -NH-,
 - Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre ou l'azote, et
 - 15 - R^5 est un segment polyorgano siloxane,
- f) les agents coupleurs difonctionnels de structure H-X-S-X-H où
- X représente -O- ou -NH-, et
 - S est un radical divalent hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique pouvant porter ou non des groupes hydrophiles tels que
 - 20 l'acide carboxylique, l'acide sulfonique, l'amine tertiaire ou des groupes polyoxyalkylènes.

Les réactions de polycondensations envisagées sont classiquement réalisées dans un solvant organique, apte à dissoudre les réactifs et le polymère formé. Ce solvant est de
 25 préférence facilement éliminable en fin de réaction, notamment par distillation et ne réagit pas avec les groupes isocyanates.

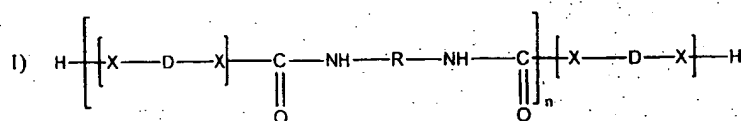
Généralement, chacun des réactifs est dissous dans une partie du solvant organique avant la réaction de polymérisation.

Il est parfois souhaité d'utiliser un catalyseur pour activer la
 30 polymérisation. Celui-ci sera généralement choisi parmi les catalyseurs couramment utilisés dans la chimie des polyuréthanes et des polyurées, comme par exemple le 2-éthyl hexanoate d'étain.

La proportion molaire entre les réactifs principaux de la réaction de polymérisation dépend de la structure chimique et du

poids moléculaire des polymères (polyuréthanes et/ou polyurées) que l'on souhaite obtenir, comme cela est classiquement le cas dans la chimie des polyuréthanes et des polyurées. De même, l'ordre d'introduction des réactifs sera adapté à cette chimie.

- 5 Ainsi, la réaction de deux moles de dérivé fonctionnel H-X-D-X-H avec une mole de diisocyanate donne, après consommation totale des réactifs un polymère défini par la formule I:



10

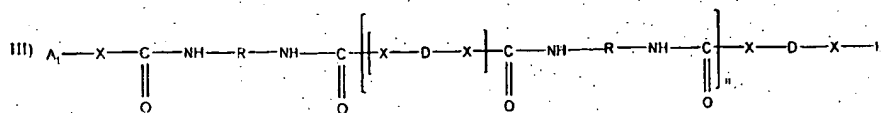
Pour cette réaction, on procédera avantageusement de la manière suivante:

- le milieu initial est une solution comprenant deux moles de dérivé H-X-D-X-H, par exemple deux moles de dimère-diol, dans un solvant, par exemple le tétrahydrofurane,
- on ajoute goutte à goutte, dans cette solution initiale, une solution comprenant une mole de diisocyanate dissous dans le même solvant, comme par exemple du toluène diisocyanate dissous dans le tétrahydrofurane.

15

20

Par ailleurs, la réaction équimolaire d'un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H avec un diisocyanate, avec consommation des isocyanates résiduels par un composé monofonctionnel A₁-XH, donne un polymère défini par la formule III:



25

- Cette réaction se fera alors, de préférence, par un ajout simultané, dans un réacteur, d'une solution organique d'une mole de H-X-D-X-H, comme par exemple un POLYTAIL® décrit précédemment, et d'une solution organique d'une mole de diisocyanate, comme par exemple le 4,4'-dicyclohexylméthane

30

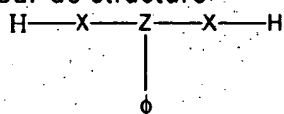
diisocyanate, comme par exemple le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate. L'ajout simultané de ces deux solutions organiques est également appelé " double coulée ". En fin de double coulée, le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 5 heures. Puis, on

5 prélève un échantillon du milieu réactionnel pour doser les isocyanates résiduels en utilisant une méthode connue par l'homme de l'art. Enfin, on ajoute au milieu réactionnel, une solution d'un composé monofonctionnel choisi A_1-X-H , en quantité suffisante pour consommer les isocyanates résiduels, cette quantité ayant été

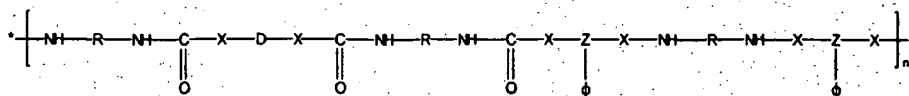
10 estimée à partir du dosage des isocyanates résiduels. On utilisera avantageusement comme dérivé monofonctionnel A_1-X-H le 1-décanol.

Enfin, la réaction entre

- une mole de composé $H-X-D-X-H$, comme par exemple un
- 15 dimère-diol,
- trois moles de diisocyanate comme par exemple le 4,4'-dicyclohexyl méthane diisocyanate, et
- deux moles de coupleur de structure



- 20 où ϕ est une chaîne aliphatique, linéaire, ramifiée ou cyclique comportant de 8 à 20 atomes de carbone, conduit à la formation d'un polymère à la fois séquencé et greffé de structure:

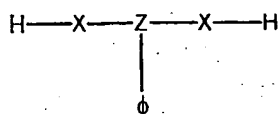


- 25 Les isocyanates éventuellement résiduels pouvant être consommés par ajout d'une quantité appropriée de réactif monofonctionnel A_1-X-H .

Pour obtenir un tel polymère, on procède de la manière suivante:

- 30 • le milieu réactionnel initial est constitué par une solution comprenant une mole d'un dérivé difonctionnel $H-X-D-X-H$,

- on ajoute à ce milieu, goutte à goutte, une solution de trois moles de diisocyanate,
 - on laisse ensuite réagir pendant 3 heures à 60°C:
 - puis, on coule dans ce milieu, une solution organique
- 5 comprenant deux moles d'un coupleur, défini par la formule



- 10 les isocyanates éventuellement résiduels pourront être consommés par ajout d'une quantité appropriée de réactif monofonctionnel A₁-XH.

La phase grasse contient au moins une huile hydrocarbonée, et éventuellement une ou plusieurs autres huiles, qui sont ou non hydrocarbonées.

- 15 Les huiles de la phase grasse des compositions de l'invention peuvent être des huiles, polaires ou non polaires, volatiles ou non volatiles, utilisables en cosmétique.

- 20 Parmi les huiles polaires, on peut citer les huiles hydrocarbonées comportant des fonctions esters, éthers, acides, alcools ou leurs mélanges, telles que par exemple:

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou
- 25 insaturées; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de
- 30 quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries

Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

- 5 - les huiles de synthèse de formule R^6COOR^7 dans laquelle R^6 représente le reste d'un acide gras supérieur, linéaire ou ramifié, comportant de 7 à 19 atomes de carbone, et R^7 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C12 à C15;
- 10 - les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle; et les esters du pentaérythritol;
- 15 - les alcools gras en C8 à C26 comme l'alcool oléique;
- leurs mélanges.

Parmi les huiles apolaires, on peut citer les huiles de silicone volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante; telles que:

- 20 - les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée et ayant de 2 à 24 atomes de carbone;
- les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes,
- 25 les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates;
- les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, comme les huiles volatiles, telles que les huiles de paraffine (par exemple les isoparaffines), et les
- 30 hydrocarbures aliphatiques (par exemple l'isododécane), ou non volatiles et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges.

- 35 De préférence, les huiles structurées, et plus spécialement celles structurées par les polyuréthanes, ou les polyurées, ou les

polyurées-polyuréthanes, sont des huiles apolaires du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les hydrocarbures, notamment les alcanes, comme l'huile de parléam, les isoparaffines dont l'isododécane, le
5 squalane et leurs mélanges.

Si les polymères selon l'invention ne peuvent pas gélifier toutes les huiles de silicone seules, qu'elles soient volatiles ou non volatiles, ils peuvent, par contre, gélifier des mélanges d'huiles de silicones et d'huiles hydrocarbonées, les huiles hydrocarbonées
10 étant notamment choisies parmi celles citées précédemment. Ces mélanges d'huiles comportent généralement de 0 à environ 40% en poids d'huiles siliconées.

Si les polymères structurants de l'invention peuvent gélifier les huiles des phases grasses des compositions jusqu'à l'état solide sans utiliser de cire, on peut toutefois, si on le souhaite,
15 ajouter des cires dans les compositions de l'invention.

Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), ayant une température de fusion supérieure à 40°C et pouvant aller jusqu'à
20 200°C.

Les cires sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique ou dermatologique. Elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à
25 sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microscristalines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par la synthèse de
30 Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C.

Néanmoins, les compositions selon l'invention sont, de préférence, exemptes de cire.

En effet, le changement d'état solide-liquide d'une cire est réversible et celle-ci présente à l'état solide une organisation cristalline anisotrope conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange microscopiquement homogène. Cependant, lorsqu'on refroidit ensuite ce mélange jusqu'à la température ambiante, il se produit une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange, entraînant une diminution de la brillance du mélange.

Par composition exempte de cire, on entend une composition comprenant moins de 0,5% en poids de cire, par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, des parfums, des neutralisants, des polymères liposolubles, des actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0 à 10%.

Avantageusement, la composition contient également au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et leur quantité, de manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut également contenir une matière colorante. Celle-ci peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est

généralement présente à raison de 0,01 à 40% du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25%.

5 Les colorants liposolubles sont, par exemple, le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0 à 20% du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6%.

10 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les
15 laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0 à 40% du poids total de la composition, et mieux de 2 à 25%.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure
20 de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 20% du
25 poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15%.

Lorsque la composition est anhydre, elle se présente sous forme d'une solution dont la consistance est celle des solutions épaissies à solidifiées, et de préférence gélifiées.

30 Par contre, lorsque la composition contient de l'eau, elle se présente sous forme d'une émulsion, de préférence sous forme d'une émulsion eau dans l'huile (E/H), dont la consistance est celle des émulsions épaissies à solidifiées, et de préférence gélifiées. Les émulsions E/H présentent l'avantage de conserver la gélification de l'émulsion.

La composition de l'invention peut être conditionnée sous forme de stick ou de coupelle.

Lorsque la phase grasse est gélifiée, elle présente une structure rigide, qui peut prendre la forme d'un bâton ou stick. Ces sticks conduisent après application à des dépôts:

- 5 • brillants et aptes à conserver leur brillance sur une longue durée,
- mats lorsqu'on ajoute à la composition des charges en quantité appropriée et aptes à conserver leur matité sur une longue période, notamment pour des applications teint,
- 10 • ne migrant pas dans les rides et ridules de la peau, entourant en particulier les lèvres et les yeux, ce qui présente un intérêt pour des applications pour lèvres et cils,
- aptes à résister à l'eau, à la sueur, à la salive et aux larmes, et
- permettant, d'une manière générale, une tenue prolongée du
- 15 maquillage le cas échéant,
- ne transférant et/ou ne laissant pas de traces sur un support mis au contact des dépôts.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus généralement utilisés dans le domaine

20 cosmétique ou dermatologique.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme:

- 25 • d'une composition dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau (crèmes de soin pour la peau), et/ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent), et/ou les phanères (crèmes de soin pour les ongles ou les cheveux), ou
- d'une composition d'hygiène corporelle tel qu'un produit déodorant ou démaquillant, conditionné en stick.

30 La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, pouvant être appliqué sur la peau (fond de teint, tatouage semi-permanent), les yeux (eye-liner), les lèvres (rouge à lèvres), les phanères, en

particulier les cils, les sourcils et les cheveux (mascara crème (émulsion) ou mascara anhydre).

5 Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains.

10 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, et/ou de traitement, et/ou de maquillage des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique, telle que définie ci-dessus.

15 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un polymère choisi parmi les polyuréthanes et les polyurées, solubles ou dispersables dans la (ou les) huiles hydrocarbonées, comportant:

- au moins deux groupes uréthanes, ou au moins deux groupes urées, ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne, et
- 20 • au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée,

dans une composition cosmétique comprenant une phase grasse continue liquide, pour structurer ladite phase grasse.

25 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse continue liquide contenant au moins une huile hydrocarbonée, structurée par au moins un polymère choisi parmi les polyuréthanes et les polyurées, solubles ou dispersables dans l'huile hydrocarbonée, comportant:

- 30 • au moins deux groupes uréthanes ou deux groupes urées, ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne,
- au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, conduisant après application à des dépôts non migrants, résistant à l'eau, à

la sueur, au sébum, à la salive et/ou aux larmes, ne transférant pas et/ou ayant une tenue prolongée.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

5 Les quantités sont données en poids.

EXEMPLE 1

Réalisation d'un polyuréthane séquencé

- | | | |
|----|--|-------|
| 10 | • dimère-diol SOVERMOL® 908 de la société COGNIS | 168g |
| | • tétrahydrofuranne (THF) | 250g |
| | • mélange de: | |
| | - méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) DESMODUR® W de la société BAYER | 39,5g |
| 15 | - tétrahydrofuranne (THF) | 100g |
| | • 2-éthyl-hexanoate d'étain: | 0,45g |

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation centrale, d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule à introduction, on introduit le SOVERMOL® 908, et le 20 tétrahydrofuranne (THF). On agite et on amène au reflux du THF à une température de 67°C.

On introduit ensuite, par l'ampoule, le mélange de DESMODUR® W et de THF pendant 30 minutes.

On laisse réagir pendant 3 heures au reflux, puis on ajoute le 25 2-éthyl hexanoate d'étain.

On laisse, pendant 12 heures supplémentaires, au reflux du THF puis on ramène le mélange réactionnel à température ambiante et on le précipite dans 5 litres d'eau.

On obtient finalement un polymère de structure définie par la 30 formule I. Ce polymère se présente sous la forme d'une pâte blanche, qui est séchée sous vide jusqu'à poids constant.

EXEMPLE 2

Réalisation d'un polymère séquencé et greffé

- | | | |
|----|--|--------|
| 35 | • méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) DESMODUR® W de la société BAYER | 39,3 g |
|----|--|--------|

- tétrahydrofuranne (THF) 100 g
 - mélange de:
 - dimère diol SOVERMOL® 908 de la société COGNIS 28 g
 - 5 - tétrahydrofuranne (THF) 100 g
 - mélange de:
 - VIKINIOL® 24-28 de la société ATOCHEM 40 g
 - tétrahydrofuranne (THF) 100 g
 - 10 • 2-éthyl hexanoate d'étain 0,45g
- Dans le même réacteur que celui utilisé dans l'exemple 1, on introduit le DESMODUR® W et le tétrahydrofuranne (THF) à une température de 67°C.
- On agite et on amène au reflux du THF à une température de 67°C.
- 15 On introduit ensuite, par l'ampoule, le mélange de SOVERMOL® 908 et de THF en 30 minutes.
- On laisse réagir pendant une heure à 67°C, puis on introduit le mélange de VIKINOL® 24-28 et de THF.
- 20 On laisse réagir pendant 3 heures au reflux, puis on ajoute le de 2-éthyl hexanoate d'étain.
- On laisse pendant 12 heures supplémentaires au reflux du THF puis on ramène le mélange à température ambiante.
- Le milieu réactionnel est alors précipité dans 5 litres d'eau.
- 25 On obtient finalement un polymère séquencé et greffé de formule II, qui se présente sous la forme d'une pâte blanchâtre qui est séchée sous vide jusqu'à poids constant.

EXEMPLE 3

Fabrication d'un rouge à lèvres selon l'invention

30 Matières premières:

- polymère séquencé et greffé de formule II 25%
- huile de polyisobutène hydrogéné (Parléam vendu par la société NIPPON OIL FATS 66%
- pigments (oxyde de fer brun + oxyde de titane) 9%

Préparation:

On solubilise le polymère de formule II dans l'huile de Parléam à 100°C, puis on ajoute les pigments. L'ensemble est ensuite mélangé à l'aide d'une turbine défloculeuse (Ragnerie), puis coulé dans des moules de rouge à lèvres.

On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 400 g mesurée à l'aide de l'analyseur TA-XTZ à 20°C.

Le rouge à lèvres obtenu est brillant, non migrant, de bonne tenue dans le temps et résistant à l'eau et à la salive.

EXEMPLE 4**Fard à paupière anhydre selon l'invention**

- | | |
|---|--------|
| • polymère séquencé et greffé de formule II | 25% |
| • huile de Parléam | 35,1% |
| • oléate de glycéryle | 31,25% |

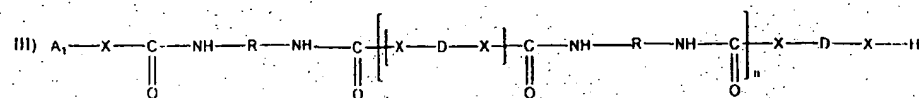
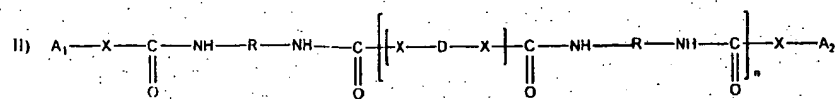
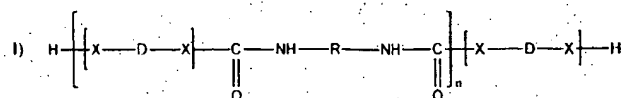
Ce fard à paupière sous forme de stick a été réalisé comme dans l'exemple 3. Il est brillant, de bonne tenue dans le temps, non migrant, résistant à l'eau, à la sueur et au sébum.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant au moins une phase grasse continue liquide contenant au moins une huile hydrocarbonée, structurée par au moins un polymère choisi parmi les polyuréthanes et les polyurées solubles ou dispersables dans la (ou les) huile(s) hydrocarbonée(s) et comportant
- au moins deux groupes uréthanes, ou au moins deux groupes urées, ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne, et
 - au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les polyuréthanes et/ou polyurées ont une masse moléculaire moyenne de 1000 à 1.000.000, de préférence de 2000 à 500.000, et mieux de 3000 à 250.000, telle que mesurée en sommet de pic de chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

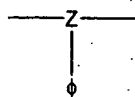
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les polyuréthanes et/ou les polyurées sont définis par les formules (I), (II) ou (III):



dans lesquelles:

- n désigne un nombre entier de 1 à 10.000, et de préférence de 1 à 1000,
- x représente, séparément ou conjointement -O- ou -NH-,

- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, cycloalkylènes, aromatiques, et leurs mélanges,
 - A₁ et A₂, identiques ou différents, désignent des radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires, ramifiés ou cycliques,
- 5 saturés ou pouvant présenter des insaturations, comportant de 1 à 80 atomes de carbone.
- D est
 - 1) une séquence divalente hydrocarbonée aliphatique et/ou cycloaliphatique, saturée ou non, et/ou polyester aliphatique
 - 10 à longue chaîne hydrocarbonée, ou
 - 2) un greffon



- 15 où Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, et ϕ est une chaîne aliphatique linéaire, ramifiée ou cyclique, ou
- 3) des mélanges des séquences 1) et des greffons 2).
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que D est une séquence hydrocarbonée, provenant:
- 20
- d'une huile naturelle ou synthétique, ou
 - du produit d'addition (dimère, trimère ou polymère), d'au moins deux chaînes aliphatiques insaturées, ou
 - de polyènes, de préférence hydrogénés.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce
- 25 que D est une séquence polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée provenant de polyesters ramifiés à longues chaînes hydrocarbonées.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polyuréthanes et/ou les
- 30 polyurées résultent de la réaction de polymérisation entre:
- a) au moins un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique de formule générale $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, où R est tel que défini à la revendication 2,

b) au moins un dérivé difonctionnel HX-D-XH présentant deux hydrogènes actifs pouvant chacun réagir avec un groupe isocyanate, où

- X désignant -O- ou -NH-, et

5 • D est tel que défini à la revendication 2, et

c) éventuellement, un dérivé monofonctionnel A₁-XH, ou deux dérivés monofonctionnels A₁-X-H et A₂-XH présentant un seul hydrogène actif pouvant réagir avec un groupe isocyanate, pour consommer les groupes isocyanates résiduels qui n'auraient pas
10 entièrement réagi avec les réactifs difonctionnels H-X-D-X-H, les dérivés monofonctionnels A₁-XH et A₂-XH pouvant être identiques ou différents, et A₁ et A₂ étant tels que définis à la revendication 2.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le diisocyanate (a) est choisi parmi l'hexaméthylène
15 diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 4, 4' dicyclohexylméthane diisocyanate, et les diisocyanates obtenus à partir des acides gras dimères.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est choisi parmi les
20 dimères-diols et leurs dérivés.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les dimères-diols sont des diols ramifiés en C₃₆, aliphatiques et/ou alicycliques, et/ou un mélange des dérivés obtenus à partir de la transformation des acides gras dimères correspondants.

25 10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est choisi parmi les oligomères polyéthers-diols et les polycarbonates-diols de masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 500 à 2000.

30 11. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est choisi parmi les polydiènes, de préférence hydrogénés, à extrémités hydroxyles et les polyoléfines à extrémités hydroxyles.

35 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est un polydiène à extrémités hydroxyles choisi dans le groupe comprenant les homo

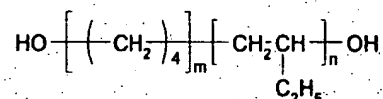
et copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly (1,3-pentadiène).

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que les polydiènes ont une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 7000, de préférence de 1000 à 5000, et présentent une fonctionnalité en bout de chaîne de 1,8 à 3, et de préférence voisine de 2.

14. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est une polyoléfine, homopolymère ou copolymère, à extrémités α , ω hydroxyles, choisie parmi

- les oligomères de polyisobutylène à extrémités α , ω hydroxyles, et
- les copolymères de structure:

15



15. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est un polyester ramifié à longue chaîne alkyle et comportant au moins deux groupes réactifs.

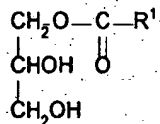
20

16. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est choisi parmi les huiles naturelles ou synthétiques comportant 2 à 3 groupes hydroxyles.

25

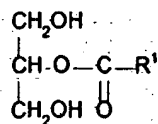
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que les huiles comportent deux groupes hydroxyles par chaîne, et de préférence des monoglycérides de structure 1) ou 2)

30



1)

ou



2)

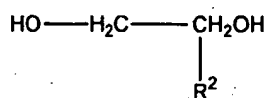
R^1 étant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, de C_8 à C_{30} .

18. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que les huiles comportent trois groupes hydroxyles par chaîne.

19. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est un diol de structure
 5 HO-D-OH où D est une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

20. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est un diol de structure:

10



R^2 étant une chaîne alkyle comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

15

21. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel (b) H-X-D-X-H est choisi parmi les dimères-diamines et les diamines à chaîne aliphatique longue.

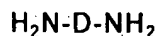
20

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est une dimère-diamine ayant la même structure que les dimères-diols tels que définis selon la revendication 8.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la dimère-diamine est obtenue à partir de la transformation des acides gras dimères.

25

24. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le dérivé difonctionnel H-X-D-X-H (b) est une diamine de structure



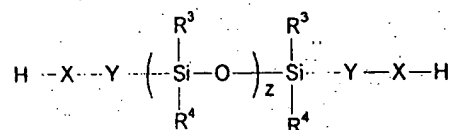
30

où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

25. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que les dérivés monofonctionnels A_1 -XH et A_2 -XH sont choisis parmi les monoalcools ou monoamines à chaînes alkyles linéaires

ou ramifiées, comportant 1 à 80 atomes de carbone, les huiles naturelles ou synthétiques portant un seul groupe hydroxyle par chaîne, et les diesters de glycérol ou des triesters d'acide citrique et d'alcool gras.

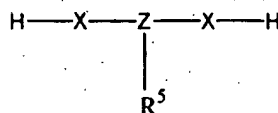
- 5 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 25, caractérisée en ce que la réaction de polymérisation est réalisée en présence de réactifs supplémentaires choisis parmi
a) les polyorganosiloxanes de structure:



10

où

- Z désigne un nombre entier entre 0 et 100,
- X représente -O- ou -NH-,
- 15 • Y est un radical hydrocarboné de structure $-(\text{CH}_2)_a-$, a variant de 0 à 10, et
- R^3 et R^4 étant des groupes choisis parmi les groupes méthyle, phényle, alkyle, perfluoroalkyle ou polyoxyalkylène, R^3 et R^4 pouvant être identiques ou différents.
- 20 b) les polyéthers de structure $\text{H}-\text{X}-\text{E}-\text{X}-\text{H}$, où
 - X représente -O- ou -NH-,
 - E est une chaîne polyoxyalkylène,
- c) les polyesters de structure $\text{HO}-\text{F}-\text{OH}$ où F est une séquence polyester aliphatique et/ou aromatique,
- 25 d) les polyamides de structure $\text{H}_2\text{N}-\text{G}-\text{NH}_2$ où G est une séquence polyamide, en particulier les polyamides résultant de la réaction d'un dimère d'acide gras et d'une diamine, de préférence aliphatique,
- e) les polyorganosiloxanes comportant une seule extrémité
- 30 difonctionnelle et de structure



où

- X représente -O- ou -NH-,

- Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre ou l'azote, et

- R⁵ est un segment polyorganosiloxane,

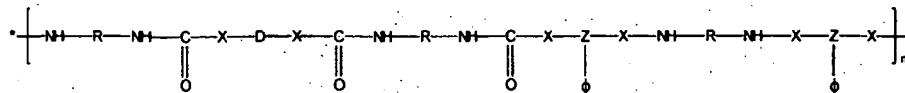
f) les agents coupleurs difonctionnels de structure H-X-S-X-H où X représente -O- ou -NH-, et S est un radical divalent hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique pouvant porter ou non des groupes hydrophiles tels que l'acide carboxylique, l'acide sulfonique, l'amine tertiaire, ou des groupes polyoxyalkylènes.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 26, caractérisée en ce que le polymère défini par la formule I est le produit de la réaction de deux moles de dérivé difonctionnel H-X-D-X-H avec une mole de diisocyanate.

28. Composition selon la revendication l'une quelconque des revendications 6 à 26, caractérisée en ce que polymère défini par la formule III est le produit de la réaction équimolaire d'un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H avec un diisocyanate, les isocyanates résiduels étant consommés par un composé monofonctionnel A₁-X-H.

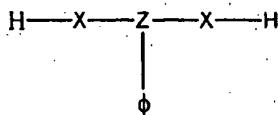
29. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 26, caractérisée en ce qu'un polymère séquencé et greffé de formule

25



est le produit de la réaction entre

- une mole de composé H-X-D-X-H,
- trois moles de diisocyanate, et
- deux moles de coupleur de structure



où ϕ est une chaîne aliphatique, linéaire, ramifiée ou cyclique, comportant de 8 à 20 atomes de carbone.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente de 0,1 à 80% du poids total de la composition, et mieux de 0,5 à 40%.

31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée est une huile polaire comportant des fonctions esters, éthers, acides, alcools, ou leurs mélanges.

32. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile hydrocarbonée est une huile apolaire, de préférence choisie parmi l'huile de parléam, le squalane, les hydrocarbures aliphatiques et leurs mélanges.

33. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse comporte au plus 40% d'huile de silicone.

34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de cire.

35. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou démaquillage des matières kératiniques.

36. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, au moins un actif cosmétique.

37. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les polymères liposolubles, les parfums, des actifs cosmétiques ou dermatologiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires et leurs mélanges, l'additif étant présent à raison de 0 à 20% du poids total de la composition, et mieux de 0 à 10%.

38. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est anhydre et se présente sous forme d'une solution, dont la consistance est celle des solutions épaissies à solidifiées, et de préférence gélifiées.

5 39. Composition selon l'une des revendications 1 à 37, caractérisée en ce qu'elle contient de l'eau et se présente sous forme d'émulsion, de préférence sous forme d'une émulsion eau dans huile, dont la consistance est celle des émulsions épaissies à solidifiées, et de préférence gélifiées.

10 40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme de stick ou de coupelle.

41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une matière colorante.

15 42. Composition selon la revendication 41, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacrés et leurs mélanges.

20 43. Composition selon la revendication 41 ou 42, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 40% du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25%.

25 44. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascaras crèmes ou de mascaras anhydres, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, d'eye liner ou de rouge à lèvres.

45. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement de matière kératinique des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

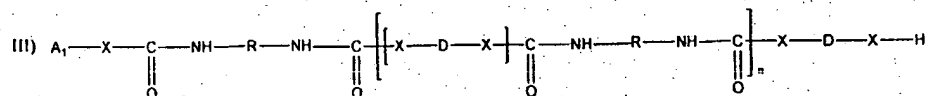
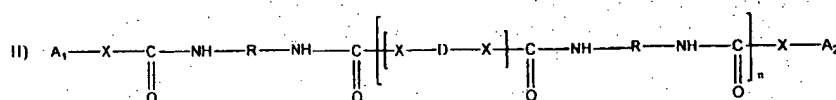
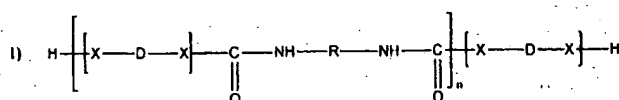
30 46. Utilisation d'un polymère choisi parmi les polyuréthanes et les polyurées, comportant

- au moins deux groupes uréthanes ou au moins deux groupes urées, ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne, et

- au moins une séquence ou un groupe hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée,
- dans une composition cosmétique comprenant une phase grasse continue liquide contenant au moins une huile hydrocarbonée, pour structurer ladite phase grasse.

5

47. Utilisation selon la revendication 46, caractérisée en ce que le polymère est défini par les formules (I), (II) ou (III):



10

dans lesquelles:

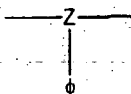
- n désigne un nombre entier de 1 à 10.000, et de préférence de 1 à 1000,
- x représente, séparément ou conjointement -O- ou -NH-,
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, cycloalkylènes, aromatiques, et leurs mélanges,
- A₁ et A₂, identiques ou différents, désignent des radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires, ramifiés ou cycliques, comportant de 1 à 80 atomes de carbone.

15

20

- D est

- 1) une séquence divalente hydrocarbonée aliphatique et/ou cycloaliphatique, et/ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, ou
- 2) un greffon



25

où Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, et ϕ est une chaîne aliphatique

linéaire, ramifiée ou cyclique, ou

3) des mélanges des séquences 1) et des greffons 2).

48. Utilisation d'une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile hydrocarbonée, et structurée par
5 au moins un polymère choisi parmi les polyuréthanes, et les polyurées, solubles ou dispersables dans l'huile hydrocarbonée et comportant:

- au moins deux groupes uréthanes ou deux groupes urées, ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne, et

10 • au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée,

pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, conduisant après application à des dépôts non migrants, résistant à l'eau, à la salive, au sébum et/ou aux larmes,

15 et/ou ayant une tenue prolongée, et/ou ne transférant pas.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2814365

N° d'enregistrement
national

FA 593638

FR 0012363

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 847 753 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) * exemple 2 *		A61K7/48 A61K7/02 A61K7/027 A61K7/032
A	EP 0 820 764 A (OREAL) 28 janvier 1998 (1998-01-28) * exemples 2,3 *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Incl. 7)
			C08G A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juillet 2001		Stienon, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12/99 (P4C14)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.